

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. Katagiri et al.
3/15/04
Q 80253
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日

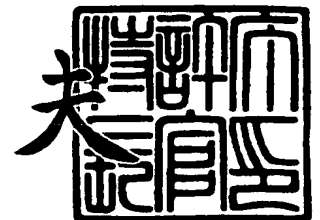
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 9]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 4 年 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 0 4 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 P155649
【提出日】 平成15年 3月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 片桐 史朗

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 岡本 敏

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族液晶ポリエステル溶液組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族液晶ポリエステルと、無機フィラーと、沸点が 250℃以上で、水溶液とした場合の pH が 4 以上 8 以下であるカップリング剤と、ハロゲン置換フェノール類を含む溶媒とを含有することを特徴とする芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の溶液組成物を支持体上に流延し、溶媒を除去して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族液晶ポリエステルは、優れた低吸湿性、高周波特性、耐熱性、機械的強度を示すことから、射出成形により得られるコネクタなどの精密電子部品を中心に広く用いられている。近年、芳香族液晶ポリエステルを押出成形やインフレーション成形などによりフィルム化して、多層プリント基板やフレキシブルプリント基板の絶縁膜に使用することが検討されている。

しかしながら、押出成形やインフレーション成形により得られる従前の芳香族液晶ポリエステルフィルムは、成形時の異方性が大きく、成形時の流動方向に垂直な方向の引裂強度が非常に弱く、フィルムの取り扱い中に破損が起こるという問題があった。

この問題を解決するために、芳香族液晶ポリエステルとハロゲン置換フェノールを含有する溶媒とを含有してなる溶液を支持体上に流延した後、溶媒を除去して得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムが提案されており（特許文献 1）、

該フィルムは異方性が小さく、成形時の流動方向に垂直な方向の引裂強度に優れたものである。

また、該フィルムの電気特性を改善するためには、チタン酸バリウム、酸化チタン、シリカ等の無機フィラーを添加することが考えられるが、無機フィラーを添加するとフィルムの機械的強度が低下するという問題があった。

【0003】

【特許文献1】

特開 2002-114894

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電気特性に優れ、しかも機械的強度にも優れたフィルムを製造し得る芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、無機フィラーと沸点が250℃以上で、水溶液とした場合のpHが4以上8以下であるカップリング剤とを含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物が、電気特性に優れ、しかも機械的強度にも優れたフィルムを与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

即ち、本発明は、芳香族液晶ポリエステルと、無機フィラーと、沸点が250℃以上で、水溶液とした場合のpHが4以上8以下であるカップリング剤と、ハロゲン置換フェノール類を含む溶媒とを含有することを特徴とする芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物は、芳香族液晶ポリエステルと、無機フィラーと、沸点が250℃以上で、水溶液とした場合のpHが4以上8以下であるカップリング剤と、ハロゲン置換フェノール類を含む溶媒とを含有するも

のである。

本発明で使用される芳香族液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、450℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。

芳香族液晶ポリエステルとしては、例えば、

- (1) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールの組み合わせからなるもの、
- (2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、
- (3) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、
- (4) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたものなどが挙げられる。

なお、これらの芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジオールの代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用してもよい。

【0008】

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、カルボキシル基が、ポリエステル生成反応を促進するような、酸塩化物、酸無水物などの反応性が高い誘導体となっているもの、カルボキシル基がエステル交換反応によりポリエステルを生成するようなアルコール類やエチレングリコールなどとエステルを形成しているものなどが挙げられる。

また、フェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えば、エステル交換反応によりポリエステルを生成するように、フェノール性水酸基がカルボン酸類とエステルを形成しているものなどが挙げられる。

【0009】

また、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールは、エステル形成性を阻害しない程度であれば、塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などで置換されていてもよい。

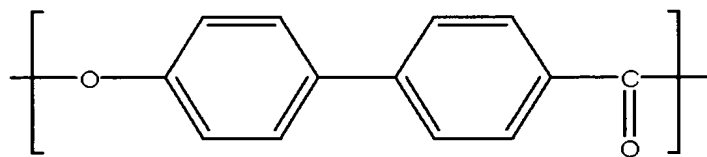
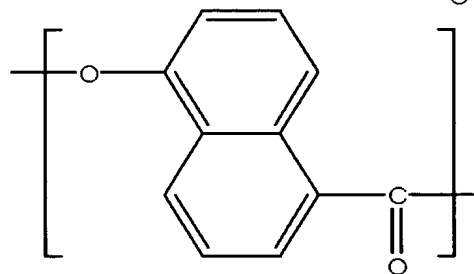
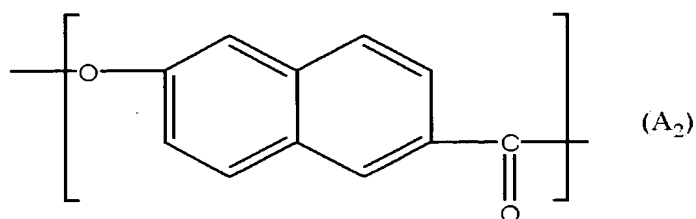
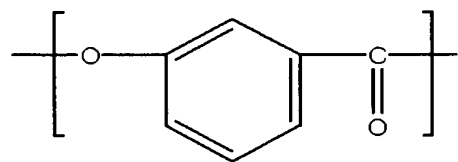
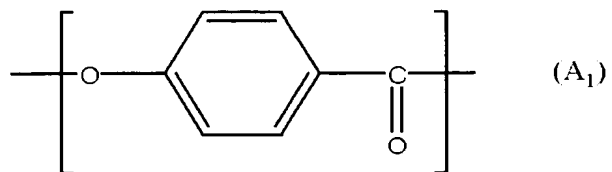
【0010】

該芳香族液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記のを例示す

ることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

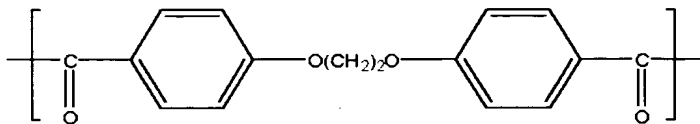
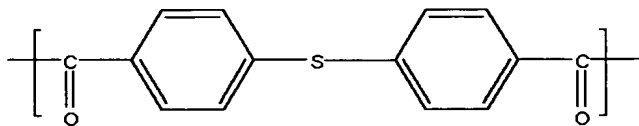
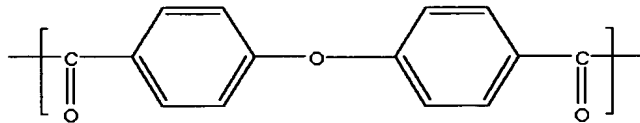
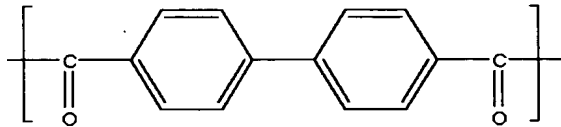
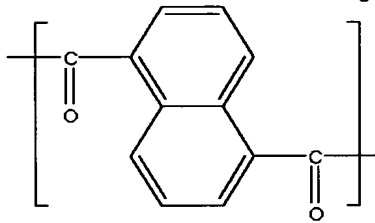
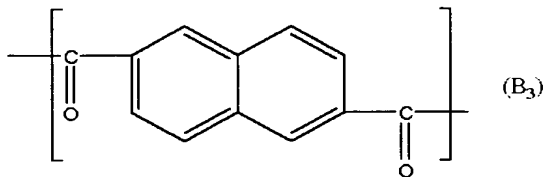
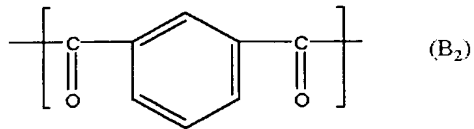
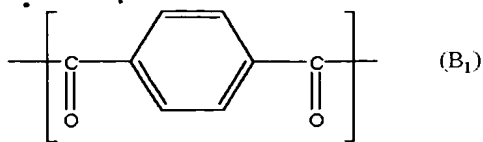
芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているもよい。

【0012】

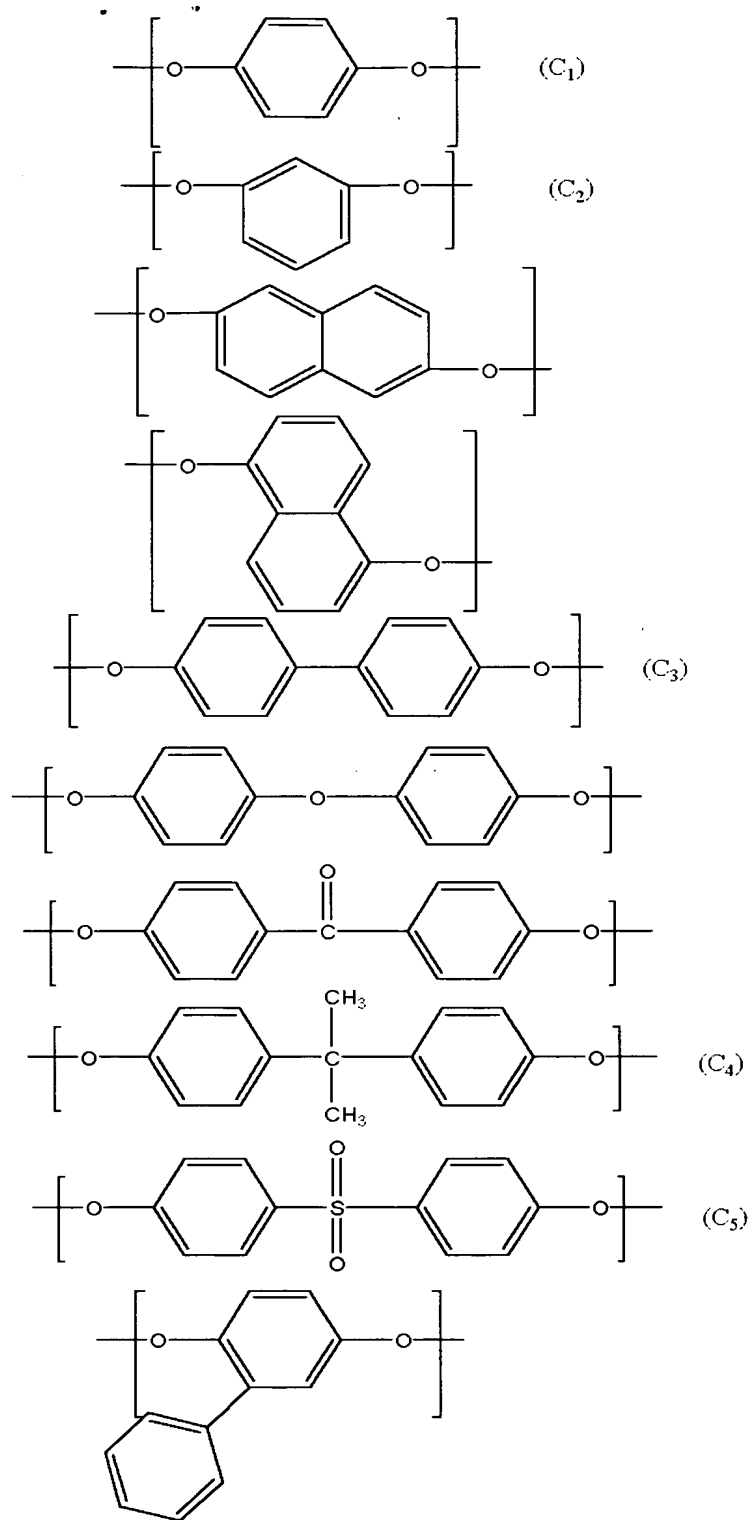
芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。

【0013】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：



上記の繰り返し構造単位は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。

なお、上記のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、

上記のアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましい。

【0014】

耐熱性、機械物性のバランスから芳香族液晶ポリエステルは、前記A₁式で表される繰り返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。

繰り返し構造単位の好ましい組み合わせとしては、例えば、下記(a)～(f)が挙げられる。

(a) : (A₁)、(B₂)、(C₃)、または、(A₂)、(B₂)、(C₃)、または、(A₁)、(B₁)と(B₂)の混合物、(C₃)、または、(A₂)、(B₁)と(B₂)の混合物、(C₃)。

(b) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C₃)の一部または全部を(C₁)に置き換えたもの。

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C₃)の一部または全部を(C₂)に置き換えたもの。

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C₃)の一部または全部を(C₄)に置き換えたもの。

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C₃)の一部または全部を(C₄)と(C₅)の混合物に置き換えたもの。

(f) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(A₁)の一部を(A₂)に置き換えたもの。

【0015】

また、本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルとしては、耐熱性の観点から、p-ヒドロキシ安息香酸または2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%からなることが好ましい。

【0016】

また、芳香族液晶ポリエステルの重量平均分子量は、特に限定されないが、1

0000～50000であることが好ましい。

【0017】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルの製造方法は、特に限定されないが、例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種を過剰量の脂肪酸無水物によりアシル化してアシル化物を得、得られたアシル化物と芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種とをエステル交換（重縮合）することにより熔融重合する方法が挙げられる。アシル化物としては、予めアシル化して得た脂肪酸エステルを用いてもよい。

【0018】

アシル化反応においては、脂肪酸無水物の添加量がフェノール性水酸基の1.0～1.2倍当量であることが好ましく、より好ましくは1.05～1.1倍当量である。脂肪酸無水物の添加量が1.0倍当量未満では、エステル交換（重縮合）時にアシル化物や芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが昇華し、反応系が閉塞し易い傾向があり、また、1.2倍当量を超えると、得られる芳香族液晶ポリエステルの着色が著しくなる傾向がある。

【0019】

アシル化反応は、130～180℃で5分～10時間反応させることが好ましく、140～160℃で10分～3時間反応させることがより好ましい。

【0020】

アシル化反応に使用される脂肪酸無水物は、特に限定されないが、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブromo酢酸、無水ジブromo酢酸、無水トリブromo酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水 β -ブromoプロピオン酸などが挙げられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。価格と取り扱い性の観点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

【0021】

エステル交換においては、アシル化物のアシル基がカルボキシル基の0.8～1.2倍当量であることが好ましい。

【0022】

エステル交換は、130～400℃で0.1～50℃/分の割合で昇温しながら行なうことが好ましく、150～350℃で0.3～5℃/分の割合で昇温しながら行なうことがより好ましい。

【0023】

アシル化して得た脂肪酸エステルとカルボン酸とをエステル交換させる際、平衡を移動させるため、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は、蒸発させるなどして系外へ留去することが好ましい。

【0024】

なお、アシル化反応、エステル交換は、触媒の存在下に行なってもよい。該触媒としては、従来からポリエステルの重合用触媒として公知のものを使用することができ、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒などを挙げることができる。該触媒は、通常、モノマー類の投入時に投入され、アシル化後も除去することは必ずしも必要ではなく、該触媒を除去しない場合にはそのままエステル交換を行なうことができる。

【0025】

エステル交換による重縮合は、通常、溶融重合により行なわれるが、溶融重合と固相重合とを併用してもよい。固相重合は、溶融重合工程からポリマーを抜き出し、その後、粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により行うことが好ましい。具体的には、例えば、窒素などの不活性雰囲気下、20～350℃で、1～30時間固相状態で熱処理する方法などが挙げられる。固相重合は、攪拌しながらでも、攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。なお適当な攪拌機構を備えることにより溶融重合槽と固相重合槽とを同一の反応槽とすることもできる。固相重合後、得られた芳香族液晶ポリエステル

は、公知の方法によりペレット化し、成形してもよい。

芳香族液晶ポリエステルの製造は、例えば、回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

【0026】

本発明で使用される無機フィラーとしては、例えば、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、タルク、クレー、珪藻土、ウオスラナイトなどのケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナ、硫酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラス粉などの粒状物、マイカ、ガラスフレークなどの板状物、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカアルミナ繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維などの繊維状物などが挙げられるが、分散性の観点から粒状物が好ましく使用される。

【0027】

無機フィラーの添加量は、無機フィラーと芳香族液晶ポリエステルの合計を 100 体積%とした時、通常、5～70 体積%であることが好ましく、30～50 体積%であることがより好ましい。無機フィラーの添加量が 5 体積%未満では、無機フィラーの添加による効果が得られない傾向があり、70 体積%を超えると樹脂のバインダとしての効果が少なくなり、得られるフィルムが脆くなる傾向がある。

【0028】

本発明で使用されるカップリング剤は、沸点が 250℃以上であることが必要であり、270℃以上であることが好ましく、290℃以上であることがより好ましい。250℃未満では、カップリング剤が蒸散して、添加効果が得られない傾向がある。ここで、カップリング剤の沸点は、JIS K5601-2-3 に記載の方法に従って測定した値である。

また、水溶液とした時、カップリング剤の pH は、4 以上 8 以下であることが必要であり、5 以上 7 以下であることが好ましい。pH が 4 未満であるか、pH が 8 を超えると、芳香族液晶ポリエステル溶液組成物の粘度が低下して、フィルム化が困難となる傾向がある。ここで、水溶液とした時、カップリング剤の pH

は、J I S Z 8802に記載の方法に従って測定した値である。

【0029】

該カップリング剤としては、例えば、エポキシシラン系カップリング剤、メタクリロキシシラン系カップリング剤などが挙げられる。これらの中で、エポキシシラン系カップリング剤が好ましく使用される。

エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジトキシシランなどが挙げられる。これらの中で、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましく使用される。

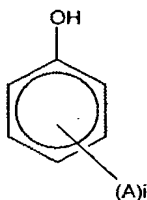
上記したカップリング剤は、通常、液体の状態である。

【0030】

カップリング剤の添加量は、無機フィラー100重量部に対して0.5～10重量部であることが好ましく、1～5重量部であることがより好ましい。0.5重量部未満では、カップリング剤の添加による効果が得られない傾向があり、10重量部を超えると、得られるフィルムが脆くなる傾向がある。

【0031】

本発明で使用される溶媒としては、常温または加熱下で芳香族液晶ポリエステルを溶解しやすいことから、下記式(I)で示されるハロゲン置換フェノール類を含有する溶媒であることが好ましく、ハロゲン置換フェノール類(I)を30重量%以上含有する溶媒であることがより好ましく、ハロゲン置換フェノール類(I)を60重量%以上含有する溶媒であることがさらに好ましく、実質的に100重量%のハロゲン置換フェノール類(I)を溶媒として用いることが、他成分と混合する必要がないため、特に好ましい。



(I)

式中、Aは、ハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、 i は1～5の整数を表わす。 i が2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なっているいてもよいが、同一であることが好ましい。

【0032】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子である一般式(I)の例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子が塩素原子である一般式(I)の例としては、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールが挙げられ、溶解性の観点から *p*-クロロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素原子である一般式(I)の例としては、3, 5-ビストリフルオロメチルフェノールが挙げられる。

該溶媒としては、価格と入手性の観点から、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールなどの塩素置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶媒が好ましく使用され、溶解性の観点から、*p*-クロロフェノールを30重量%以上含む溶媒がより好ましく使用される。

該溶媒中には、溶液の保存時または後述の流延時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ、ハロゲン置換フェノール化合物以外に他の成分を含有していてもよい。

含有していてもよい他の成分は、特に限定されるものではないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素系化合物などが挙げられる。

【0033】

ハロゲン置換フェノール化合物(I)を30重量%以上含有する溶媒100重量部に対して、芳香族液晶ポリエステル0.5～100重量部を配合することが

好ましく、作業性あるいは経済性の観点から、1～50重量部を配合することがより好ましく、3～10重量部を配合することがさらに好ましい。

0.5重量部未満では、生産効率が低下する傾向があり、100重量部を超えると溶解が困難になる傾向がある。

【0034】

溶媒を添加する方法としては、芳香族液晶ポリエステルと無機フィラーとカップリング剤を予め混合してから溶媒を添加する方法、芳香族液晶ポリエステルとカップリング剤を予め溶媒に混合して樹脂溶液を得、該樹脂溶液を、必要に応じて、フィルターなどによってろ過して溶液中に含まれる微細な異物を除去し、その後、無機フィラーを添加する方法などが挙げられる。

【0035】

本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリルポリマーなどの有機フィラー、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤が一種または二種以上添加されていてもよい。

【0036】

芳香族液晶ポリエステルフィルムは、本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持体上に流延し、溶媒を除去させることにより得ることができる。

フィルムの製法としては、例えば、該芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を金属、ガラス等からなる表面平坦で均一な支持体上に流延し、その後、溶媒を除去する方法が挙げられる。

【0037】

溶媒除去の方法は、特に限定されないが、溶媒を蒸発させることにより行うことが好ましい。溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられる。得られた芳香族液晶ポリエステルフィルムには、更に熱処理を行っ

てもよい。

【0038】

このようにして得られた芳香族液晶ポリエステルフィルムは、無機フィラーが充填されているため、電磁波シールド性などの電気特性に優れ、しかも機械的強度にも優れたものであり、芳香族液晶ポリエステルの持つ低吸湿性、高周波特性などの優れた特性をも有することから、近年注目されているビルドアップ工法などにより得られる半導体パッケージやマザーボード用の多層プリント基板、フレキシブルプリント配線板、テープオートメーテッドボンディング用フィルム、電磁波シールド用フィルムなどに好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】

以下、本発明について実施例を用いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

【0040】

実施例 1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 141 g (1.02 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g (0.34 モル)、イソフタル酸 56.5 g (0.34 モル) 及び無水酢酸 191 g (1.87 モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下250℃で3時間保持し、固層で重合反応を進め、芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。

【0041】

得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.4 gを、100kg荷重下、250℃で10分間、島津製作所(株)製フローテスタCFT-500を用いて圧縮成形し

、厚さ 3 mm の円盤状の試験片を得た。この試験片を用いて、東洋製作所製の恒温恒湿機 ADVANTEC AGX 型により 85℃/85%RH・168 時間における吸水率を測定した結果、吸水率は 0.1% 以下であることを確認した。尚、島津製作所製の DSC-50 を用いて芳香族液晶ポリエステル粉末の融点（液晶化温度）を測定したところ、320℃ であった。また、ヒューレット・パッカー製 HP インピーダンスアナライザーを用いて誘電正接を測定したところ、0.004 (1GHz) であった。

【0042】

上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 10 g と信越化学工業製エポキシシラン系カップリング剤 KBM403 (pH: 5.3、沸点: 290℃) 0.5 g を p-クロロフェノール溶媒 90 g に加え、130℃、8 時間の条件において溶解させた結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。得られた芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に、無機フィラーとして富士チタン工業製 NP0-S を 20 g 混合して、無機フィラーが分散した芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を得た。

得られた溶液組成物をガラス板上に流延し、ホットプレートにより設定温度 100℃、1 時間溶媒を蒸発させ、更に熱風式乾燥機により 250℃、1 時間熱処理を行った結果、芳香族液晶ポリエステルフィルムを得た。

このようにして得られた芳香族液晶ポリエステルフィルムについて、王子測定機器製 MOA-5012 簡易分子配向計により配向パターンを測定した結果、縦方向と横方向の比が 1 であり異方性がないことを確認した。また、得られたフィルムについて引張強度を測定した結果、強度は 4.5 MPa であった。

【0043】

比較例 1

実施例 1 と同様にして芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 10 g を p-クロロフェノール溶媒 90 g に加え、130℃、8 時間の条件において溶解させた結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。得られた芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に、無機フィラーとして富士チタン工業製 NP0-S を 20 g 混合して、無機フィラーが分

散した芳香族液リエステル溶液組成物を得た。得られた溶液をガラス板上に流延し、ホットプレートにより設定温度 100℃、1 時間溶媒を蒸発させ、更に熱風式乾燥機により 250℃、1 時間熱処理を行った結果、芳香族液晶ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムについて引張強度を測定した結果、強度は 35 MPa であった。

【0044】

比較例 2

実施例 1 と同様にして芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 10 g と信越化学工業製アミノシラン系カップリング剤 KBE603 (pH: 10.0、沸点: 259℃) 0.5 g を p-クロロフェノール溶媒 90 g に加え、130℃、8 時間の条件において溶解させた結果、完全に溶解し透明な溶液が得られたが、該芳香族液晶ポリエステル溶液組成物は粘度が非常に低く、製膜することができなかった。

【0045】

比較例 3

実施例 1 と同様にして芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 10 g と日本ユニカー製ビニルシラン系カップリング剤 A-151 (pH: 3.5、沸点: 161℃) 0.5 g を p-クロロフェノール溶媒 90 g に加え、130℃、8 時間の条件において溶解させた結果、完全に溶解し透明な溶液が得られたが、該芳香族液晶ポリエステル溶液組成物は粘度が非常に低く、製膜することができなかった。

【0046】

比較例 4

実施例 1 と同様にして芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 10 g と信越化学工業製エポキシシラン系カップリング剤 KBE403 (pH: 4.0、沸点: 140℃) 0.5 g を p-クロロフェノール溶媒 90 g に加え、130℃、8 時間の条件において溶解させた結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。得られた芳香族液リエステル溶液組成物に、無機フィラーとして富士チタン工業製 NP0-S を 20 g 混合して

、無機フィラーが分散した芳香族液リエステル溶液組成物を得た。得られた溶液をガラス板上に流延し、ホットプレートにより設定温度 100℃、1 時間溶媒を蒸発させ、更に熱風式乾燥機により 250℃、1 時間熱処理を行った結果、芳香族液晶ポリエステルフィルムを得た。得られた芳香族液晶ポリエステルフィルムについて、王子測定機器製 MOA-5012 簡易分子配向計により配向パターンを測定した結果、縦方向と横方向の比が 1 であり異方性がないことを確認した。また、得られたフィルムについて引張強度を測定した結果、強度は 34 MPa であった。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、電気特性に優れ、しかも機械的強度にも優れたフィルムを製造し得る芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

電気特性に優れ、しかも機械的強度にも優れたフィルムを製造し得る芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供する。

【解決手段】

〔1〕芳香族液晶ポリエステルと、無機フィラーと、沸点が250℃以上で、水溶液とした場合、pHが4以上8以下であるカップリング剤と、ハロゲン置換フェノール類を含む溶媒とを含有することを特徴とする芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

〔2〕〔1〕記載の溶液組成物を支持体上に流延し、溶媒を除去して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社